

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-039090

(43)Date of publication of application : 10.02.1992

(51)Int.Cl.

B41M 5/38

(21)Application number : 02-146685

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 04.06.1990

(72)Inventor : MATSUDA NORIYUKI

NOZAKI MASAOKI

NODA TORU

(54) SUPPORT FOR THERMAL TRANSFER RECORDING IMAGE RECEIVING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the gloss and printing density of a printed part by using paper based on natural pulp as a substrate and providing a polymethylpentene resin layer to the image receiving surface thereof.

CONSTITUTION: Paper based on natural pulp is used as a substrate and a polymethylpentene resin layer is provided to one image receiving surface thereof. As the base paper, pulp paper having a smooth surface whose Bekk smoothness prescribed by JIS P8119 is 100sec or more is pref. As the polymethylpentene resin, a 4-methylpentene-1 polymer is pref. and, usually, one with density of 0.820 - 0.850g/cm³ and a melt flow rate MFR of 5 - 100g/10min is advantageously used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

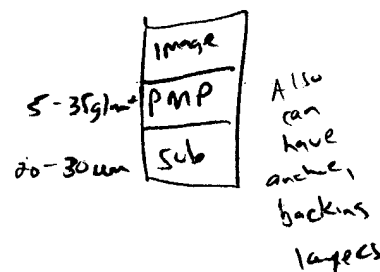
[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]



⑫ 公開特許公報(A)

平4-39090

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)2月10日

B 41 M 5/38

8305-2H B 41 M 5/26

1 0 1 H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 熱移行型熱転写記録受像材料用支持体

⑯ 特 願 平2-146685

⑰ 出 願 平2(1990)6月4日

⑱ 発 明 者 松 田 伯 志 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 野 寄 正 興 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三菱製紙株式会社内

⑳ 発 明 者 野 田 徹 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

㉑ 出 願 人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

明 細 書

1. 発明の名称

熱移行型熱転写記録受像材料用支持体

2. 特許請求の範囲

1) 天然パルプを主成分とする紙を基質とし、その一方の受像側の面にポリメチルペンテン樹脂層を有することを特徴とする熱移行型熱転写記録受像材料用支持体。

2) 該紙のベック平滑度が100秒以上である請求項1記載の熱移行型熱転写記録受像材料用支持体。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はサーマルプリンターなどの熱転写記録において、熱転写材料の昇華性色素または拡散性色素等の熱移行性色素を移行させて記録を行うのに使用される熱移行型熱転写記録受像材料用支持体に関するものであり、更に詳しくは印字部の高い光沢と高い濃度が得られる熱移行型熱転写記録受像材料用支持体に関するものである。

[従来の技術]

従来の熱移行型熱転写記録受像材料として、合成紙の表面に飽和ポリエステル樹脂等の塗工層を設けた物が知られており、この種の熱転写記録受像材料は、ポリエチレンテレフタレート等の表面に熱移行性色素及びバインダー等からなる熱転写材料と併用され、これらの両材料を熱転写層と受像層とが接するようにして重ね合わせ、熱転写材料の背面側から画像情報に応じた電気信号により制御されて発熱するサーマルヘッド等の感熱手段により加熱を行い、熱転写層中の熱移行性色素を受像層中に転写させて天然色写真調の画像等を形成する試みがなされている。ここでいう熱移行性色素とは、昇華または媒体中での拡散などにより熱転写材料から熱転写受像材料に移行しうる色素のことである。

しかしながら、上記熱移行型熱転写記録受像材料は支持体としてポリプロピレン系樹脂等の耐熱性の低い樹脂で構成された合成紙を用いた場合、画像形成時の加熱によりもたらされる熱で合成紙に歪が残る、画像形成後の受像材料がカールして

しまう。また、支持体が耐熱性の高い樹脂で構成された合成紙を用いた場合でも支持体のクッション性、断熱性等が劣るため十分な印字濃度が得られなかった。

これらの欠点を改善するために、過去様々な努力がなされてきた。特に、手触り感、写真に近い質感等が求められるために紙を基質とする熱移行型熱転写記録受像材料用支持体が数多く提案されてきた。

例えば、特開昭62-198497号には、紙基質（以下、基紙と言う）の少なくとも片面に合成紙を張り付けた熱移行型熱転写記録受像材料用支持体が提案されている。この提案により画像形成後の受像材料のカールは改良されたが、支持体の平滑性が合成紙単独の支持体に比べて劣るために画像の転写抜け等の問題があった。特開昭60-236794号には、基紙の上に熱可塑性高分子物質層を設けた熱移行型熱転写記録受像材料用支持体の開示がされているが、画質の再現性は十分ではなかった。さらに、USP4, 774, 224号には、表面粗さ R_a が小

さい樹脂被覆紙を熱移行型熱転写記録受 材料用支持体に用いることが提案されている。この提案により画像形成後の受像材料のカールは改良されたが、印字の転写抜けが発生したり、十分な印字濃度が得られなかったり、サーマルヘッドから印加された熱により表樹脂面が熱変形を起こして印字部が光沢低下を起こしたりして、製品としての価値が著しく低下する等の問題点を有していた。また、特開平1-267090号に例示されているポリエチレン樹脂被覆紙はやはり印字部が光沢低下を起こすという問題のみならず、印字濃度が低いという問題も有していた。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明の目的は、上記のごとき問題つまり印字後のカール、転写抜け等の問題を有しない、特にサーマルヘッドから印加された熱により印字部が光沢低下を起さず高い印字部の光沢が得られる、かつ高い印字濃度が得られる優れた熱移行型熱転写記録受像用支持体を提供することである。

[問題点を解決するための手段]

本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、熱移行型熱転写記録材料用支持体として、天然パルプを主成分とする紙を基質として、その一方の受像側の面にポリメチルペンテン樹脂層を有するものを用いることにより、本発明の目的が達成されることを見い出した。更に、基紙として、ベック平滑度が100秒以上のものを用いることにより、本発明の目的は相乗的に顕著に達成されることを見い出した。

[作用]

本発明に於ける基紙は、天然パルプを主成分として、必要に応じて合成パルプとの混合物から抄紙されるパルプ紙が用いられる。これらの中でも針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、針葉樹広葉樹混合パルプ等の木材パルプを主成分とする天然パルプ紙が有利に用いられる。天然パルプの中でもサルファイトパルプ、クラフトパルプがさらに有利に用いられる。

本発明に於ける基紙中には、紙料スラリー調製時に各種の添加剤を含有せしめることができる。

サイズ剤として、脂肪酸金属塩あるいはノ及び脂肪酸、アルキルケテンダイマー乳化物、エポキシ化高級脂肪酸アミド、アルケニルまたはアルキルコハク酸無水物乳化物、ロジン誘導体等、乾燥紙力増強剤として、アニオン性、カオチン性あるいは両性のポリアクリルアミドまたはポリビニルアルコール、カチオン化澱粉、植物性ガラクトマンナン等、湿潤紙力増強剤として、ポリアミンポリアミドエビクロルヒドリン樹脂等、填料として、クレー、カオリン、炭酸カルシウム、酸化チタン等、定着剤として、塩化アルミニウム、硫酸バン土等の水溶性アルミニウム塩等、pH調節剤として、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、硫酸等を、その他着色顔料、着色染料、蛍光増白剤などを適宜組み合わせる含有せしめるのが有利である。

また、本発明における基紙中には、各種の水溶性ポリマー、帯電防止剤、添加剤をダブサイズプレスあるいは塗工によって含有せしめることができる。水溶性ポリマーとして、特願昭63-96516号に記載もしくは例示の澱粉系ポリマー、ポリビニ

ルアルコール系ポリマー、ゼラチン系ポリマー、ポリアクリルアミド系ポリマー、セルローズ系ポリマーなど、帯電防止剤として、塩化ナトリウム、塩化カリウム等のアルカリ金属塩、塩化カルシウム、塩化バリウム等のアルカリ土類金属塩、コロイド状シリカ等のコロイド状金属酸化物、ポリスレチンスルホン酸塩等の有機帯電防止剤など、ラテックス、エマルジョン類として、石油樹脂エマルジョン、スチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マイレン酸-アクリル酸エステル共重合体等のラテックス、顔料として、クレー、カオリン、タルク、硫酸バリウム、酸化チタンなど、pH調節剤として、塩酸、リン酸、クエン酸、苛性ソーダなど、そのほか着色顔料、着色染料、蛍光増白剤などの添加剤を適宜組み合わせ含有せしめるのが有利である。

本発明に於ける基紙としては、JIS P 8119により規定されるベック平滑度が100秒以

が20~45%、濾水度が200~350CSFになるようにすることが好ましい。ついで、以上に述べたパルプを用いて抄紙機により均一な地合が得られるように抄造し、更に抄紙後にマシンカレンダー、スーパーカレンダー、熱カレンダー等を用いてカレンダー処理を施し、ベック平滑度100秒以上の基紙を得ることが出来る。

本発明に於ける基紙は一般に長網抄紙機を用いて抄造される。また、基紙の厚みは特に制限はないが、手触り感を考慮に入れると20~300 μm が好ましく、30~250 μm がさらに好ましい。

本発明に於けるポリメチルペンテン樹脂としては、4-メチルペンテン-1重合体が好ましく、各種の密度、メルトフローレート（以下MFRと略す）、分子量、分子量分布のものを使用できるが、通常、密度0.820 $\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.850 \text{g}/\text{cm}^3$ の範囲、MFR5 $\text{g}/10\text{分} \sim 100 \text{g}/10\text{分}$ の範囲のものを有利に使用できる。

本発明に於けるポリメチルペンテン樹脂層中に

上の平滑面を有するものが好ましく、200秒以上の平滑面を有するものがさらに好ましい。ベック平滑度が100秒未満の基紙にポリメチルペンテン樹脂層を有する支持体を用いた熱移行型熱転写記録用受像材料の場合には、印字部の転写抜けが発生しやすく、また印字部の濃度を顕著に高くすることが出来ない。一方、ベック平滑度が100秒以上、更に好ましくは200秒以上の基紙にポリメチルペンテン樹脂層を有する支持体を用いた場合には、印字部の転写抜けの発生がなく、また印字部の濃度を相乗的に顕著に高くすることが出来る。

ベック平滑度100秒以上の基紙を製造する方法は種々考えられるが、一般的には、短繊維で平滑性を出やすい広葉樹パルプを多く用い、叩解機により長繊維分がなるべく少なくなるように叩解する。具体的には広葉樹パルプを60重量%以上用いて叩解する。広葉樹パルプの種類としてはLBSP、LBKP、LDPが好ましい。パルプの叩解は叩解後のパルプ繊維長を42メッシュ残分

は熱転写記録受像材料の白色度、画像の鮮鋭性を向上させるために白色顔料を添加するのが好ましい。白色顔料としては、特公昭60-3430号、特公昭63-11655号、特公平1-38291号、特公平1-38292号、特開平1-105245号等に記載もしくは例示の酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウム等が使用できる。さらに本発明に於けるポリメチルペンテン樹脂層中にはステアリン酸アミド、アラキジン酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、パルミチン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩、特開平1-105245号に記載もしくは例示のヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、リン系、硫黄系等の各種酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セリアンブルー、フタロシアニンブルー等のブルー系の顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガンバイオレット等のマゼンタ系の顔料や染料、特願平1-17549号に記載もしくは例示の蛍光

増白剤、紫外線吸収剤等の各種の添加剤を適宜組み合わせる添加しても良い。それらの添加物はポリメチルペンテン樹脂のマスタバッチあるいはコンパウンドとして添加するのが好ましい。

本発明に於ける熱移行型熱転写記録受像材料用支持体のポリメチルペンテン樹脂層を基紙上に設ける方法としては、走行する基紙上加熱溶融したポリメチルペンテン樹脂を流延するいわゆる溶融押出コーティング法によって設けてもよいし、予めポリメチルペンテン樹脂フィルムを製造した後該フィルムを基紙上にラミネート法または張り合わせ法により設けてもよい。ポリメチルペンテン樹脂層を基紙に設ける前に、基紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すのが好ましい。ポリメチルペンテン樹脂層は光沢面、特開昭55-26507号に記載の微粗面あるいはマット面、絹目面等に加工することができる。また、樹脂層の塗布量としては、 $3 \sim 70 \text{ g/md}$ の範囲が有利であるが、特に $5 \sim 35 \text{ g/md}$ の範囲が好ましい。

また、基紙とポリメチルペンテン樹脂層の間に、

これらの混合物であり、各種の密度、MFR、分子量、分子量分布のものを使用できるが、密度 $0.90 \text{ g/cm}^3 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ 、MFR $1 \text{ g/10分} \sim 30 \text{ g/10分}$ の範囲のものを有利に使用できる。また、基紙上をコロナ放電処理等の活性化処理をして、アンカーコート層、接着剤層、ポリエチレン系樹脂層と基紙との接着性を促進するのが好ましい。

本発明に於ける基紙の熱移行型熱転写記録受像層が設けられる樹脂層側（表側）とは反対側（裏側）に、受像材料のカール防止性、給紙適性、帯電防止性等を付与するためにフィルム形成能ある樹脂を設けてもよい。該樹脂としては、基紙上に樹脂フィルムの被覆が可能な樹脂であれば特に制限はないが、ポリエチレン系樹脂、ポリスチレン、ポリメチルペンテン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネートの熱可塑性樹脂が好ましい。樹脂層の表面は通常無光沢面であり、樹脂層を設ける前に基紙面はコロナ放電処理するのが好ましい。この裏側に設ける樹脂層

基紙と樹脂層を強力に接着させるために、アンカーコート層や接着剤層を設けることができる。アンカーコート剤としては、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、有機チタニウムエステル化合物、エチレン-アクリル酸共重合体など、接着剤としては、酢ビ系エマルジョン、ワックス系ホットメルト、ポリウレタン系化合物などを主成分とするものをあげることができる。更に、基紙とポリメチルペンテン樹脂層との間にポリエチレン系樹脂層を易接着性樹脂層として設けることができる。この複層構成の場合、複数の樹脂層が逐次、好ましくは連続的に、押出コーティングされる、いわゆるタンデムエクストルージョンコーティングシステムまたは複数の樹脂層が多層同時に押出コーティングされる、いわゆるコーエクストルージョンコーティングシステムを用いるのが好ましい。ポリエチレン系樹脂としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレンとプロピレンとの共重合体、カルボキシ変性ポリエチレン等及びこ

の塗布量としては表側の樹脂層とのバランスを取れる範囲で適宜設定できる。

本発明に係る熱移行型熱転写記録受像層に用いられる合成樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、スチレンアクリレート樹脂、ビニルトルエンアクリレート樹脂等のエステル結合を有する樹脂、ポリウレタン樹脂等のウレタン結合を有する樹脂、ポリアミド樹脂等のアミド結合を有する樹脂、尿素樹脂等の尿素結合を有する樹脂、その他ポリカプロラクタン樹脂、スチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂等を挙げられる。これら樹脂に加えて、これらの混合物もしくは共重合体等も使用できる。

本発明に係る熱移行型熱転写記録受像層中には上記合成樹脂の他に離型剤、顔料等を加えてもよい。上記離型剤としてはポリエチレンワックス、アミドワックス、テフロンパウダー等の固形ワックス類、弗素系、リン酸エステル系界面活性剤、

シリコンオイル類等が挙げられる。これら離型剤の中でシリコンオイルが最も好ましい。上記シリコンオイルとしては、油状の物も使用できるが、硬化型のものが好ましい。硬化型のシリコンオイルとしては、反応硬化型、光硬化型、触媒硬化型等が挙げられるが、反応硬化型のシリコンオイルが特に好ましい。反応硬化型シリコンオイルとしてはアミノ変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル等が挙げられる。上記反応性シリコンオイルの添加量は受像層中に0.1~2.0wt%が好ましい。上記顔料としてはシリカ、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛等の体質顔料が好ましい。また、受像層の厚さとしては0.5~2.0 μ mが好ましく、2~10 μ mがさらに好ましい。

[実施例]

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。

実施例-1

下記の抄紙配合を用いて、使用パルプの混合比

率、叩解後の平均繊維長及び漉水度の叩解条件、エチレン-アクリル酸共重合体及びカルボキシ変性ポリビニルアルコールの塗工量、カレンダーの線圧等の抄紙条件に関して、第1表に記載のベック平滑度を有する基紙が得られるように予め決定された抄紙条件で基紙を抄造した。

広葉樹漂白サルファイトパルプと広葉樹漂白クラフトパルプの混合パルプを叩解し、更にパルプ100重量部に対して、カオチン化澱粉3重量部、アニオン化ポリアクリルアミド0.2重量部、アルキルケテンダイマー乳化物(ケテンダイマー分として)0.4重量部、ポリアミノポリアミドエビクロルヒドリン樹脂0.4重量部を添加し、坪量160g/m²の紙を製造した。得られた湿紙を110℃で乾燥し、引き続きエチレン-アクリル酸共重合体、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、蛍光増白剤、青色染料、クエン酸及び水から成る塗工液を25g/m²塗工し、110℃の熱風で乾燥し、更にスーパーカレンダー処理した後、その両面をコロナ放電処理して、熱移行型熱転写

記録受像紙用支持体の基紙を製造した。

次に、基紙の表面にポリメチルペンテン樹脂(密度0.835g/cm³、MFR26g/10分)47.5重量%、含水酸化アルミニウム(対二酸化チタンに対してA1:O₃分として0.75重量%)で表面処理したアナターゼ型二酸化チタン顔料50重量%とステアリン酸亜鉛2.5重量%から成る二酸化チタン顔料のマスターバッチ20重量部とポリメチルペンテン樹脂(密度0.835g/cm³、MFR26g/10分)80重量部から成る樹脂組成物を樹脂温度305℃で13 μ の厚さに溶融押出しコーティングした。なお、比較のためにポリメチルペンテン樹脂の代わりに低密度ポリエチレン樹脂(密度0.920g/cm³、MFR4.6g/10分)またはポリプロピレン樹脂(密度0.910g/cm³、MFR40g/10分)を用いた試料も作成した。また、基紙の表面に樹脂層を塗設する前に基紙の反対側の面(裏面)に、高密度ポリエチレン樹脂(密度0.960g/cm³、MFR30g/10分)80重量部と低密度ポリエチレン樹脂

(密度0.920g/cm³、MFR1.5g/10分)20重量部から成る樹脂組成物を樹脂温度310℃で表面と同じ厚さに溶融押出コーティングした。その際このようにして製造した熱移行型熱転写記録受像材料用支持体の二酸化チタン顔料を含む樹脂層の表面は、全く平坦なグロッシー面に、裏の樹脂層の面質は紙の如きマット面に加工した。

その後、表面上にコロナ放電処理を施した後、下記の組成の受像層をワイヤーバーを用いて塗布、乾燥させ、固形分塗布量5g/m²の受像層を設け、熱移行型熱転写記録受像材料を得た。

受像層形成用組成物

飽和ポリエステル樹脂	10重量部
アミノ変性シリコン	0.5重量部
溶剤	
(キシレン/メチルエチルケトン=1/1)	
	30重量部

次いで下記組成の熱移行型熱転写層形成用インキ組成物を調整し、背面に耐熱処理を施した厚さ6 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムに、

固形分塗布量が1g/㎡になるように塗布、乾燥して熱転写材料を得た。

熱移行性色素

(C. I. SOLVENT BLUE 95) 5重量部
ポリスルホン樹脂 10重量部
クロルベンゼン 85重量部

上記で得られた熱転写材料および熱転写記録受像材料を組み合わせてサーマルヘッドにより印加エネルギーを与えてベタ印字を行った。その後、印字部の濃度をマクベス濃度計で測定し、また印字部の光沢の低下程度、印字部の転写抜け及び濃度むらを目視で判定した。なお、濃度測定用試料の印加エネルギーは、比較試料の印字部がほとんど光沢低下を起こさない範囲に調節した。得られた結果を下表に示す。

(以下余白)

	表樹脂層の 樹脂の種類	基紙のベック 平滑度 (sec)	濃 度	光沢の 低下程度 (注1)	印字部の転写抜けと濃度むらの 程度 (注2)
本 発 明	ポリメチル ペンテン	70	1.35	◎	△
		100	1.50	◎	○
		200	1.70	◎	◎
		400	1.75	◎	◎
比 較 試 料	ポリ エチレン	70	1.25	△	×
		100	1.35	△	△
		200	1.45	△	○
		400	1.45	△	○
	ポリプロ ピレン	70	1.30	◎	×
		100	1.40	◎	△
		200	1.55	◎	○
		400	1.60	◎	○

(注1) 評価基準としては、以下の通りである。

◎：光沢低下がなく、光沢が顕著に高い。

◎：わずかに光沢低下があり、光沢がやや低い。

△：ある程度光沢低下があり、光沢が低い。

(注2) 評価基準としては、以下の通りである。

◎：転写抜けと濃度むらがほとんどない。

○：転写抜けと濃度むらが少し認められる。

△：ある程度の転写抜けと濃度むらが認められるが実用可能である。

×：転写抜けと濃度むらが認められ、実用上問題がある

上記から明らかな如く、基紙の受像面側にポリメチルペンテン樹脂層を有するものが、印字部の転写抜けや濃度むら及び光沢低下の問題がなく、印字濃度が高く優れた熱移行型熱転写記録受像材料用支持体であることがわかる。また、基紙のベック平滑度が100秒以上、好ましくは200

秒以上であるものは、印字濃度が極めて高く、一層優れた支持体であることがわかる。

実施例-2

実施例1において、二酸化チタン顔料を含む表面の樹脂の塗布量が13g/㎡、25g/㎡、35g/㎡及び60g/㎡に各々なるようにし、その逆側の樹脂の塗布量が表側と同じ厚さになるようにする以外は実施例1と同様に実施した。

その結果、表側の樹脂塗布量を増加するにつれて、ポリメチルペンテン樹脂を用いた本発明における試料は、印字濃度の低下があまりなく、印字部の転写抜けと濃度むらの全くない写真に近い質感の画像が得られたが、ポリエチレン樹脂またはポリプロピレン樹脂を用いた本発明外のもものは、印字濃度が低下して問題であった。

[発明の効果]

印字部の転写抜け、濃度むらを起こさない、かつ印字部の光沢の低下を起こさない、なおかつ印字濃度が高い写真に近い質感が得られる優れた熱移行型熱転写記録材料用支持体を提供出来る。